

10/590749

IAP5 Rec'd PCT/PTO 25 AUG 2006

6/4/1 (Item 1 from file: 351) Links

Derwent WPI

(c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.

FN- DIALOG(R) File 351:Derwent WPI|

CZ- (c) 2006 The Thomson Corporation. All rights reserved.|

AA- 1990-149094/199020|

XR- <XRAM> C1990-065210|

TI- Water repellent mineral coal briquette bound with starch deriv. -
contg. organo-silicon cpd. from polysiloxanol and aminoalkyl
trialkoxysilane|

PA- GOLDSCHMIDT AG TH (GOLD)|

IV- FINK H F; SCHMUCK M|

NC- 4|

NP- 4|

PN- EP 368041 A 19900516 199020 B|

PN- DE 3836940 C 19900517 199020 E|

PN- EP 368041 B 19920108 199203 E|

PN- DE 58900703 G 19920220 199209 E|

AN- <LOCAL> EP 1989119246 A 19891017; DE 3836940 A 19881029; EP 1989119246
A 19891017; DE 3836940 A 19881029|

AN- <PR> DE 3836940 A 19881029|

FD- EP 368041 A EN|

FD- Regional Designated States,Original: BE DE FR GB NL|

FD- EP 368041 B EN|

FD- Regional Designated States,Original: BE DE FR GB NL|

LA- EP 368041 A EN|

LA- EP 368041 B EN |

DS- <NATIONAL> BE DE FR GB NL|

AB- <BASIC> EP A

Mineral coal briquettes bound with starch (derivs.) with reduced water
absorption, contain 0.2-10 (wt.) organo-Si cpds. (I), w.r.t. starch,
obtd. by mixing a polysiloxanol HO-(Si(R1)2O-)nH (II) with a silane
R3-Si(OR2)3 (III) and opt. heating to R1 = Me and/or Ph, at least 90%
of R1 being = Me; n = 20-250; R2 = 1-4C alkyl; R3 = 1-6C aminoalkyl,
H2N-(CH2)xR4-(CH2)y- or an epoxyalkyl gp. of the formula
-CnH2nCH(O)-CH2; R4 = O, S, -NH- or -NH-CH2CH2-NH-; x = min 3; y = min.
2; n = 1-6. The amts. of (II) and (III) used are such that there are
over 1 to 3 OR2 gp./SiOH gp. of (II).

USE/ADVANTAGE - The treated briquettes have excellent storage and
handling strength. Their calorific value is not impaired and no harmful
emission occur on combustion. (I) also prevents the starch being
attacked by microorganisms and mould formation. Addn. of (I) does
interfere with the mfg. process. @(8pp Dwg.No.0/0)|

AB- <EQUIV> DE C

Organopolysiloxane is produced by reacting A) a polysiloxanol
HO-(Si(R)2-O-)nH with B) a silane R"-Si(OR')3 at a rate of 1 SiOH of A)
per at least 1-3 OR' of B). R is Me or Ph, with at least 90% of R being
Me; n is 20-250; R' is 1-4 C alkyl; R" is 1-6 C aminoalkyl,
H2N-(CH2)xQ(CH2)y or -CmH2mZ; Q is O, S, NH or -NH-CH2CH2-NH-; x is at
least 3; y is at least 2; m is 1, 2, 3, 4 or 5; Z is an epoxy gp.
USE/ADVANTAGE - Amts. of 0.5-10 wt%, referred to starch, to reduce
water absorption of hard coal briquettes bonded by starch (derivs); the
prod. can be applied as an aq. prepn.; storage stable briquettes are

obtd. @ (5pp) |
TT- WATER; REPEL; MINERAL; COAL; BRIQUETTE; BOUND; STARCH; DERIVATIVE;
CONTAIN; ORGANO; SILICON; COMPOUND; POLY; SILOXANOL; AMINOALKYL; TRI |
DC- A11; A26; A95; D22; E11; H09 |
IC- <MAIN> C08L-003/00 |
IC- <ADDITIONAL> C08L-083/04 C10L-005/14 |
MC- <CPI> A03-A00A; A06-A00E; A09-A; A12-T03A; D06-H01; H09-F01 |
FS- CPI ||

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 3836940 C1

⑳ Aktenzeichen: P 38 36 940.0-24
㉔ Anmeldetag: 29. 10. 88
㉕ Offenlegungstag: —
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 5. 90

㉗ Int. Cl. 5:

C10L 5/14

C 08 L 83/04
C 08 L 3/00
// (C08L 3/00,83:04,
C08K 3:04,
11:00)C08L 3/02,3/04

DE 3836940 C1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉚ Patentinhaber:

Th. Goldschmidt AG, 4300 Essen, DE

㉛ Erfinder:

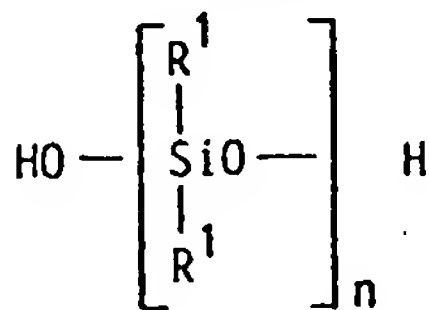
Fink, Hans-Ferdi; Schmuck, Manfred, 4300 Essen, DE

㉜ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 17 71 433
DE-PS 10 10 950
DE-OS 34 45 503
DE-OS 33 14 764
DE-OS 32 27 395
DE-OS 31 36 163

㉝ Verwendung eines Organopolysiloxans zur Verringerung der Wasseraufnahme von Steinkohlenbriketts

Verwendung eines Organopolysiloxans, welches dadurch
erhalten ist, daß man ein Polysiloxanol der Formel



wobei

R¹ ein Methyl- oder ein Phenylrest ist, jedoch mindestens
90% der Reste R¹ Methylreste sind und

n = 20 bis 250 ist,

mit einem Silan der Formel



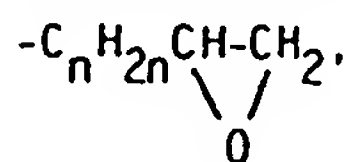
wobei

R² ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R³ ein Aminoalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der
Rest H₂N-(CH₂)_xR⁴(CH₂)_y-, wobei R⁴ einen Sauerstoff-,
Schwefel-, -NH- oder -NH-CH₂CH₂-NH-Rest bedeutet, x ≥ 3

und y ≥ 2 ist, oder

ein Epoxyalkylrest der Formel



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet, ist

in solchen Mengen umgesetzt, daß einer SiOH-Gruppe des
Polysiloxanols > 1 bis 3 OR²-Gruppen des Silans entspre-
chen, als Mittel zur Verringerung der Wasseraufnahme von
mit Stärke oder Stärkederivaten gebundenen Steinkohlen-
briketts, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% siliciumorgani-
scher Verbindungen, bezogen auf Stärke, vorzugsweise in
Form einer wäßrigen Dispersion.

DE 3836940 C1

Bei der Brikettierung von Kohle wurden bisher als Bindemittel insbesondere Bitumen oder Sulfitablauge verwendet. Beide Bindemittel enthalten jedoch einen hohen Anteil an Schwefel, so daß beim Verbrennen der Briketts erhebliche Mengen an Schwefeldioxid entstanden. Im Interesse der Reinhaltung der Luft und zur Erfüllung gesetzgeberischer Auflagen ist man deshalb gezwungen, die bisher verwendeten Bindemittel, insbesondere Bitumen und Sulfitablauge, durch Bindemittel zu ersetzen, welche bei der Verbrennung die Luft geringer belasten und insbesondere keine oder nur geringe Mengen Schwefeldioxid entwickeln.

In der Literatur ist eine Reihe von Bindemitteln beschrieben, welche an die Stelle der bisher verwendeten Bindemittel treten können. So wird in der DE-OS 33 14 764 ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts in Gegenwart von synthetischen organischen Verbindungen als Bindemittel beschrieben, wobei man einen im wesentlichen festen Brennstoff, Polyvinylalkohol und Calciumoxid und/oder Magnesiumoxid, in Gegenwart von mindestens 1 Gew.-% Wasser miteinander vermischt und in an sich bekannter Weise durch Pressen zu Briketts formt. Dabei benötigt man etwa 0,5 bis 2 Gew.-% Polyvinylalkohol, berechnet als Trockensubstanz und bezogen auf den festen Brennstoff. Die Verbrennungsabgase derartiger Briketts enthalten erheblich reduzierte SO₂-Gehalte.

Die DE-OS 34 45 503 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Briketts aus Steinkohle und einem Bindemittel, bei dem als Bindemittel wäßrige Alkalisilicatlösungen eingesetzt werden, wobei die Verfestigung durch Aufnahme von Kohlendioxid erfolgt und zusätzlich durch Begasen mit Kohlensäure beschleunigt werden kann.

Aus der DE-PS 17 71 433 ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus feinkörnigen Stoffen, insbesondere Brennstoffen, bei dem Sulfitablauge mit Feststoffen höherer Temperatur vermischt wird, bekannt, wobei anstelle der Sulfitablauge wasserlösliche Kleber, insbesondere Melasse, Stärke und/oder Dextrine, als Bindemittel verwendet werden.

Die Verwendung von Stärke als Bindemittel zum Brikettieren von Feinkohle ist auch in der DE-OS 31 36 163 und 32 27 395 beschrieben. Als Bindemittel werden dort 3 bis 8 Gew.-% Sulfitablauge oder alternativ 1 bis 3 Gew.-% Stärke, jeweils bezogen auf Kohle, genannt.

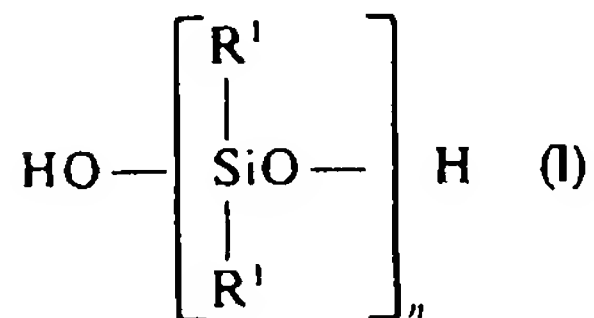
Der DE-PS 10 10 950 ist ein Verfahren zur Herstellung von Brennstoffbriketts zu entnehmen, bei dem das Ausgangsmaterial mit einem durch Umsetzung von einem oder mehreren höheren Kohlenhydraten oder Kohlenhydratethern mit einer verdünnten wäßrigen Lösung einer Carbonsäure erhaltenem Bindemittel behandelt, unter Druck zu Briketts geformt wird und die Briketts gegebenenfalls getrocknet werden.

Von den vorstehend genannten Bindemitteln haben insbesondere Stärke und Derivate der Stärke besonders Interesse gefunden. Stärke ist ein zu günstigen Preisen und in beliebiger Menge zur Verfügung stehendes Produkt, das sich durch besondere Umweltverträglichkeit bei der Handhabung und beim Verbrennen auszeichnet. Ein Nachteil der Stärke besteht jedoch in ihrer Hydrophilie. Mit Stärke gebundene Briketts nehmen aus ihrer Umgebung Wasser auf, wodurch ihre Druckfestigkeit verringert wird. Hierdurch ist insbesondere die Lager- und Handhabungsfestigkeit beeinträchtigt. Durch die Wasseraufnahme verlieren die Briketts außerdem an Heizwert. Es besteht außerdem die Gefahr, daß mit Stärke gebundene Briketts, welche einen gewissen Wassergehalt aufweisen, von Mikroorganismen befallen werden und Schimmelbildung einsetzt.

Die Verwendung von Organopolysiloxanen zur Hydrophobierung von anorganischen oder organischen Produkten ist seit langem bekannt. Für einen technischen Einsatz der Silicone zu diesem Zweck ist es jedoch erforderlich, Siliconzubereitungen zu finden, welches bereits in geringen Mengen wirksam sind. Die Siliconzubereitungen sollen möglichst frei von Lösungsmitteln sein und die Wasseraufnahme der Briketts so verringern, daß die gewünschte Lager- und Handhabungsfestigkeit gegeben ist.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine wäßrige Zubereitung von Organopolysiloxanen zu finden, welche diese Bedingungen erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Organopolysiloxans, welches dadurch erhalten ist, daß man ein Polysiloxanol der Formel



wobei

R¹ ein Methyl- oder ein Phenylrest ist, jedoch mindestens 90% der Reste R¹ Methylreste sind und n = 20 bis 250 ist,

mit einem Silan der Formel

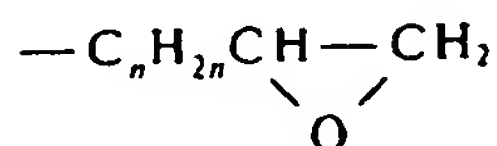


wobei

R² ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R³ ein Aminoalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der Rest H₂N-(CH₂)_xR⁴(CH₂)_y-, wobei R⁴ einen Sauer-

stoff-, Schwefel-, $-\text{NH}-$ oder $-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-$ Rest bedeutet, $x \geq 3$ und $y \geq 2$ ist, oder ein Epoxyalkylrest der Formel



5

wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

ist, in solchen Mengen umgesetzt, daß einer SiOH -Gruppe des Polysiloxanols > 1 bis 3 OR^2 -Gruppen des Silans entsprechen, als Mittel zur Verringerung der Wasseraufnahme von mit Stärke oder Stärkederivaten gebundenen Steinkohlenbriketts, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% siliciumorganischer Verbindungen, bezogen auf Stärke, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion.

10

Bei den Verbindungen der Formel I handelt es sich um im wesentlichen α,ω -Dimethylsiloxanole, wobei, wie im Patentanspruch angegeben, bis zu 10% der Reste R^1 Phenylreste sein können. Die mittlere Kettenlänge dieser Verbindungen wird durch den Index n wiedergegeben und beträgt 20 bis 250, vorzugsweise 30 bis 80, insbesondere 50 bis 70.

15

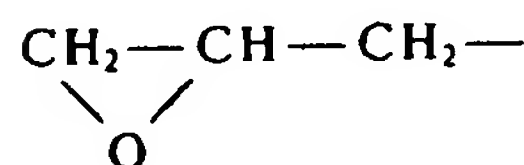
Das Silan der Formel II ist durch verschiedene reaktive Gruppen gekennzeichnet: Es weist direkt an das Siliciumatom gebunden bei Alkoxyreste sowie einen an das Siliciumatom gebundenen Rest R^3 auf. Bei der Umsetzung der Verbindungen der Formel I mit den Silanen der Formel II reagieren entsprechend den Molverhältnissen und dem Umsetzungsgrad die Silanolgruppen des Polysiloxanols mit den Alkoxygruppen des Silans.

20

Das Silan enthält als Alkoxygruppen solche, deren Kohlenstoffanzahl 1 bis 4 Kohlenstoffatome beträgt. Vorzugsweise sind die Alkoxygruppen Ethoxygruppen.

Der Rest R^3 ist vorzugsweise ein Aminopropylrest der Formel

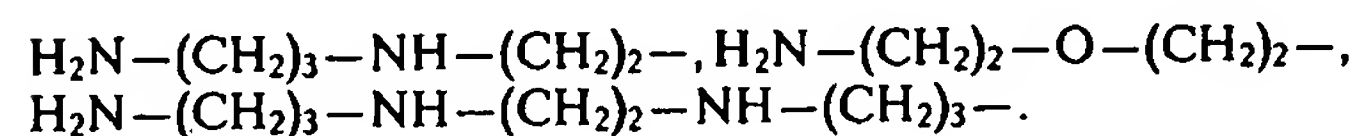
25



30

Hieraus ergibt sich, daß ein besonders bevorzugtes Silan der Formel II γ -Aminopropyltriethoxysilan ist. Weiterhin brauchbar sind Aminomethyltripropoxysilan, γ - oder δ -Aminobutyltrimethoxysilan. Weitere Beispiele für den Rest R^3 sind die Reste

35



Die Umsetzung des Polysiloxanols der Formel I mit dem Silan der Formel II erfolgt in an sich bekannter Weise in solchen Mengen, daß einer SiOH -Gruppe des Polysiloxanols > 1 bis 3 Alkoxygruppen des Silans der Formel II entsprechen. Bevorzugt ist das molare Mengenverhältnis 1 : 2. Umsetzungsprodukte von 1 Mol SiOH -Gruppen 1 Mol Alkoxygruppen zeigen deutlich schlechtere Eigenschaften beim erfindungsgemäß vorgesehenen Einsatz.

40

Die Umsetzung kann in einfacher Weise dadurch erfolgen, daß man die beiden Reaktionspartner miteinander vermischt, auf Temperaturen von bis zu 180°C unter Entfernung des entstehenden Alkohols R^2OH erhitzt und dann abkühlt. Bei einem Reaktionsverhältnis von 2 bis 3 SiOR -Gruppen je SiOH -Gruppe wird der Alkohol R^2OH vorzugsweise vollständig abdestilliert. Bei einem $\text{SiOR} : \text{SiOH}$ -Verhältnis von < 2 werden zur Vermeidung einer möglichen Vergelung nur Teilmengen des gebildeten Alkohols abdestilliert, z. B. bei einem $\text{SiOR} : \text{SiOH}$ -Verhältnis von > 1 bis etwa 1,5 nur 30% der Alkoholmenge. Das erhaltene Organopolysiloxan kann in der so erhaltenen Form oder als wäßrige Dispersion verwendet werden. Im letzteren Fall wird dem Umsetzungsprodukt zweckmäßig ein geeigneter Emulgator, z. B. ein Anlagerungsprodukt von 8 bis 12 Mol Ethylenoxid an Dodecylalkohol oder ein Anlagerungsprodukt von 8 bis 14 Mol Ethylenoxid an Nonylphenol oder Gemische hiervon, in einer Menge von etwa 10%, bezogen auf Umsetzungsprodukt, zugesetzt und dann in an sich bekannter Weise mit Wasser zu einer stabilen, verdünnbaren, hochkonzentrierten Emulsion emulgiert. Die Konzentration der Stammemulsion soll zweckmäßig 30 bis 60% betragen. Bevorzugt ist eine Konzentration von 45 bis 50%.

45

50

55

Es empfiehlt sich, der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyorganosiloxanzubereitung vor der Verwendung einen an sich bekannten Härter, wie z. B. Dibutylzinndilaurat oder Zinkoctoat, in Mengen von 1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf Organopolysiloxan, zuzusetzen.

Der Zusatz des erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxans kann zur Lösung der verkleisterten Stärke oder zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Brikettierung oder nach erfolgter Formgebung erfolgen.

60

Die technisch einfachste Lösung ist, eine wäßrige Organopolysiloxanzubereitung der Lösung der verkleisterten Stärke zuzusetzen. Es ist aber unter Erzielung der gleichen Ergebnisse auch möglich, die zu brikettierende Kohle mit der Stärkelösung und dem getrennt zugesetzten Organopolysiloxan zu vermischen und dann die Brikettierung durchzuführen. Die erhaltenen Briketts weisen eine über den gesamten Querschnitt gleichmäßig reduzierte Wasseraufnahme auf.

65

Es ist jedoch auch möglich, die stärkegebundenen, geformten Briketts mit der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Zubereitung der Organopolysiloxane zu besprühen oder in diese zu tauchen. In vielen Fällen

genügt die hierbei erzielte Hydrophobierung der äußeren Schicht der Briketts, um die Wasseraufnahme in gewünschter Weise zu senken.

Feinkohlenbriketts, bei deren Herstellung die erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane eingesetzt worden sind oder die nach ihrer Verformung mit diesen Organopolysiloxanen behandelt worden sind, weisen eine ausgezeichnete Lager- und Handhabungsfestigkeit auf. Der Heizwert der Briketts wird nicht beeinträchtigt, und es entstehen beim Verbrennen der Briketts keine störenden und durch das Bindemittel verursachten Emissionen. Gleichzeitig wird verhindert, daß mit Stärke gebundene Steinkohlenbriketts von Mikroorganismen befallen werden und Schimmel bilden. Der fabrikatorische Herstellungsprozeß der Feinkohlenbriketts wird nicht beeinträchtigt.

Die folgenden Beispiele belegen die guten Eigenschaften der erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxane.

Beispiele

1. Herstellung des erfindungsgemäß zu verwendenden Organopolysiloxans

Ein Gemisch aus 1000 g (0,147 Mol) Dihydroxydimethylpolysiloxan und 43,4 g γ -Aminopropyltriethoxysilan wird unter Rühren und Durchleiten von Stickstoff auf 180°C erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten, bis 13,5 g Ethanol abdestilliert sind. Der Vorgang dauert etwa 4 Stunden. Das entstandene Produkt wird abgekühlt.

1000 g dieses Produktes werden mit 100 g eines Emulgatormisches aus einem ethoxylierten Triglycerid mit einem HLB-Wert von 18 und einem ethoxylierten Fettalkoholpolyglykoether mit einem HLB-Wert von 11 (Mengenverhältnis 60 : 40) versetzt und mit 900 g Wasser mit einem Ultraschallgerät zu einer Emulsion gegeben. Die erhaltene Emulsion enthält 50 Gew.-% des erfindungsgemäß einzusetzenden Organopolysiloxans.

2. Verwendung der Organopolysiloxane bei der Brikettherstellung

Zu 95 Gew.-Teilen einer 40%igen Aufschlämmung granulärer Maisstärke in Wasser werden 5 Gew.-Teile der vorbeschriebenen Organopolysiloxandispersion gegeben.

100 g Anthrazitkohle werden mit 10 g Wasser und 15 g der das Polysiloxan enthaltenden Stärkeaufschlämmung vermischt. Bei einer Temperatur von 130°C wird in einem Knetwerk die Masse so lange gemischt, bis der Wasseranteil auf 5% gesunken ist. Die Masse ist dabei auf 95°C erwärmt worden. In einer beheizten Stempel-
presse werden unter kurzem Druck von 100 kp/cm² kissenförmige Briketts hergestellt und bei Raumtemperatur abgekühlt. Nach 3 Tagen Lagerung an der Luft wird die Wasseraufnahme durch Druckwasserlagerung nach 24 Stunden bestimmt.

In einem weiteren Versuch werden 100 g Anthrazitkohle mit 10 g Wasser und 15 g einer 40gew.-%igen granulären Maisstärkeaufschlämmung, welche kein Polysiloxan enthielt, vermischt. Wie im vorstehenden Beispiel beschrieben, werden Briketts hergestellt. Die erhaltenen Briketts werden in eine auf 5% Wirkstoffanteil verdünnte Lösung des erfindungsgemäß zu verwendenden Polysiloxans getaucht. Die Lösung enthält als Katalysator 6 Gew.-%, bezogen auf Organopolysiloxan, Dibutylzinndilaurat. Die so erhaltenen, imprägnierten Briketts werden 3 Tage an der Luft getrocknet. Danach wird ebenfalls die Wasseraufnahme durch Druckwasserlagerung nach 24 Stunden bestimmt.

In einem dritten Versuch werden entsprechend dem Stand der Technik in analoger Weise stärkegebundene Briketts hergestellt, bei deren Herstellung jedoch kein Polysiloxan verwendet wird.

Tabelle

Wasseraufnahme nach 24 Stunden
Druckwasserlagerung

1. Zusatz der erfindungsgemäßen
Organopolysiloxane zur Stärkelösung

4,3 Gew.-%

2. Nachträgliche Imprägnierung der
Briketts mit einer Dispersion der
erfindungsgemäßen Organopolysiloxane

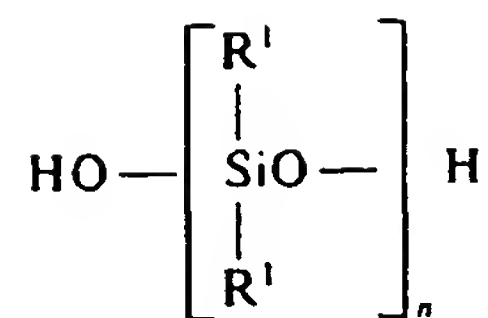
4,4 Gew.-%

3. Blindversuch ohne Organopolysiloxane

> 10 Gew.-% nicht bestimmbar, da
sich Kohlepartikel an der Oberseite
der Briketts ablösen

Patentanspruch

Verwendung eines Organopolysiloxans, welches dadurch erhalten ist, daß man ein Polysiloxanol der Formel



5

wobei

R¹ ein Methyl- oder ein Phenylrest ist, jedoch mindestens 90% der Rest R¹ Methylreste sind und

n = 20 bis 250 ist,

10

mit einem Silan der Formel

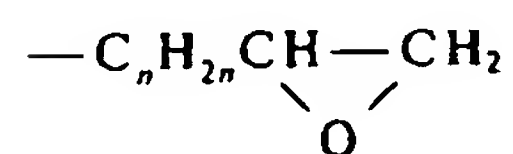


wobei

15

R² ein niederer Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,R³ ein Aminoalkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, der Rest H₂N-(CH₂)_xR⁴(CH₂)_y-, wobei R⁴ einen Sauerstoff-, Schwefel-, -NH- oder -NH-CH₂CH₂-NH-Rest bedeutet, x ≥ 3 und y ≥ 2 ist, oder ein Epoxyalkylrest der Formel

20



wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

25

ist, in solchen Mengen umgesetzt, daß einer SiOH-Gruppe des Polysiloxanols > 1 bis 3 OR²-Gruppen des Silans entsprechen, als Mittel zur Verringerung der Wasseraufnahme von mit Stärke oder Stärkederivaten gebundenen Steinkohlenbriketts, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% siliciumorganischer Verbindungen, bezogen auf Stärke, vorzugsweise in Form einer wäßrigen Dispersion.

30

35

40

45

50

55

60

65

--

– Leerseite –